



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 100 27 268 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 7/12**  
C 09 D 133/10  
C 08 J 3/24  
C 08 K 5/3492  
C 08 K 5/05  
B 05 D 1/38

⑯ Aktenzeichen: 100 27 268.1  
⑯ Anmeldetag: 2. 6. 2000  
⑯ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 27 268 A 1

⑰ Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE  
⑰ Vertreter:  
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

⑰ Erfinder:  
Farwick, Thomas, 48727 Billerbeck, DE; Zumbrink, Andrea, 48734 Reken, DE; Röckrath, Ulrike, Dr., 48308 Senden, DE; Roters, Annette, 48163 Münster, DE; Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen  
⑯ Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Klarlackierung, insbesondere im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, durch Applikation eines ersten Klarlacks, Trocknen der resultierenden ersten Klarlacksschicht, ohne sie dabei zu härten, oder - alternativ - Härtung der ersten Klarlacksschicht, Applikation eines zweiten, vom ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks und gemeinsame Härtung der ersten und zweiten Klarlacksschicht oder - alternativ - Härtung der zweiten Klarlacksschicht für sich alleine, wobei der zweite Klarlack (A) als Bindemittel ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat, das, jeweils bezogen auf das siloxan-gruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat, bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren einpolymerisiert enthält, wovon 10 bis 90 Gew.-% 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und 0 bis 45 Gew.-% sonstige hydroxylgruppenhaltige Monomere darstellen; und (B) als Vernetzungsmittel Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthält, wobei die ersten und die zweiten Klarlacke kein Tricyclodecandimethanol (TCD) enthalten.

DE 100 27 268 A 1

# DE 100 27 268 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung mehrschichtiger Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue mehrschichtige Klarlackierungen.
- [0002] Farb- und/oder effektgebende Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.
- [0003] Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet. Die Füllerlackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewährt aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfalls kann die Füllerlackierung oder Funktionsschicht noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen. Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die optischen Effekte bei. Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung. Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, "Automobillacke", verwiesen.
- [0004] Es ist ein wichtiges Ziel der modernen Automobillackierung, die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen weiter zu verbessern, ohne die sonstigen wesentlichen vorteilhaften Eigenschaften wie vorzügliche Transparenz und D. O. I (Distinctiveness of the reflected image), hohe Härte, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit und Beständigkeit gegen Vogelkot und Baumharz, sehr guten Verlauf ohne Oberflächenstörungen und vorzügliche Zwischen-schichthaftung zu beeinträchtigen.
- [0005] In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Klarlacke, die für die Herstellung von Beschichtungen für Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE 43 03 570 A1, DE 34 07 087 A1, DE 40 11 045 A1, DE 40 25 215 A1, DE 38 28 098 A1, DE 40 20 316 A1 oder DE 41 22 743 A1 beschrieben.
- [0006] Sol-Gel-Klarlackierungen verleihen Kunststoff-Substraten wie Brillengläsern oder Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil die hieraus hergestellten Klarlackierungen zu spröde sind oder häufig nur schlechte optische Eigenschaften (Appearance) aufweisen. Vor allem sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer. Der ökonomisch günstigere Einsatz einer Sol-Gel-Klarlackierung als zusätzliche Klarlackierung oder sogenannter Sealer über die bisher verwendeten Klarlackierungen ergibt Haftungsprobleme zwischen der Klarlackierung und der Sol-Gel-Klarlackierung, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schwitzwasser auftreten.
- [0007] Es wäre daher in hohem Maße wünschenswert, ein Verfahren zur Kratzfestaustrüstung von üblichen und bekannten Klarlackierungen zur Verfügung zu haben, das ohne die Verwendung von Sol-Gel-Klarlackierungen als Sealer auskommt.
- [0008] So wurde versucht, das Eigenschaftsprofil von Klarlacken und hieraus hergestellter Klarlackierungen durch die Verwendung thermisch härtbarer Reaktivverdünner zu verbessern.
- [0009] Die Verwendung polyhydroxyfunktionalisierter cyclischer und/oder acyclischer Alkane mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie die stellungsisomeren Diethyloctandiole, als thermisch härtbare Reaktivverdünner in thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlacken wird bereits in der deutschen Patentanmeldung DE 198 09 643 A1 beschrieben.
- [0010] Die Verwendung von hyperverzweigten Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe als thermisch härtbare Reaktivverdünner in thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlacken wird bereits in der deutschen Patentanmeldung DE 198 40 405 A1 beschrieben.
- [0011] Die Verwendung von hydroformylierten und hydrierten Oligomeren, erhältlich durch Metathese von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen, Hydroformylierung der resultierenden Oligomeren und anschließender Hydrierung, als thermisch härtbare Reaktivverdünner in thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlacken wird bereits in der deutschen Patentanmeldung DE 198 05 421 A1 beschrieben.
- [0012] Die entsprechenden Klarlacke liefern Klarlackierungen mit guter Kratzfestigkeit, guter Härte und gutem Re-flow-Verhalten. Die Verwendung der bekannten Klarlackierungen als Sealer im Rahmen von mehrschichtigen Klarlackierungen wird in den Patentanmeldungen DE 198 09 643 A1, DE 198 40 405 A1 oder DE 198 05 421 A1 weder beschrieben noch nahegelegt.
- [0013] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 09 465 A1 sind thermisch härtbare Klarlacke auf der Basis hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel und Vernetzungsmittel, welche mit Hydroxylgruppen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, bekannt. Sie weisen nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7.5}$  Pa und einen Verlustfaktor tanδ bei 20°C von maximal 0,10 auf, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Als Bindemittel werden inter alia (Meth)Acrylatpolymerisate verwendet, die 4-Hydroxybutylmethacrylat einpolymerisiert enthalten. Die aus den bekannten Klärlacke hergestellten Klarlackierungen sind kratzfest und chemikalienstabil. Indes muß das bereits erreichte Niveau der Kratzfestigkeit für besonders anspruchsvolle Verwendungszwecke, beispielsweise in der Serien- und -reparaturlackierung von besonders hochwertigen Automobilen der Oberklasse weiter verbessert werden. Außerdem sollten die bekannten Beschichtungen noch besser polierbar sein. Des weiteren schränkt die Höhe des Speichermoduls E' die Auswahl der Bestandteile des Beschichtungstoffe notwendigerweise ein. Die Verwendung der bekannten Klarlackierungen als Sealer im Rahmen von mehrschichtigen Klarlackierungen

# DE 100 27 268 A 1

gen wird in dem deutschen Patent DE 197 09 467 C2 oder der deutschen Offenlegungsschrift DE 197 09 465 A1 weder beschrieben noch nahegelegt.

[0014] In der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 210 A1 wird die Verwendung von 2-Methyl-propan-1,3-diolmono(meth)acrylat für die Herstellung von (Meth)Acrylatcopolymerisaten beschrieben. Die betreffenden (Meth)Acrylatcopolymerisate dienen der Herstellung von Klarlacken. Die Klarlacke liefern kratzfeste und chemikalienbeständige Klarlackierungen. Die Verwendung der bekannten Klarlackierungen als Sealer im Rahmen von mehrschichtigen Klarlackierungen wird in der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 210 A1 weder beschrieben noch nahegelegt. 5

[0015] In der deutschen Patentanmeldung DE 196 52 886 A1 werden Klarlacke beschrieben, die hydroxyfunktionelle Bindemittel und Tris(alkoxycarbonylamino)triazine als Vernetzungsmittel enthalten. Die Kratzfestigkeit der aus diesen bekannten Klarlacken hergestellten Klarlackierungen genügt nicht den Anforderungen, die an einen Sealer gestellt werden. Demgemäß wird die Verwendung der bekannten Klarlackierungen als Sealer im Rahmen von mehrschichtigen Klarlackierungen in der deutschen Patentanmeldung DE 196 52 886 A1 weder beschrieben noch nahegelegt. 10

[0016] In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 werden (Meth)Acrylatcopolymerisate beschrieben, die durch radikalische Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in flüssigen, thermisch vernetzbaren Reaktivverdünnern hergestellt werden. Die (Meth)acrylatcopolymerisate bzw. deren flüssige Mischungen mit den besagten Reaktivverdünnern können in Klarlackierungen verwendet werden. Die resultierenden Klarlackierungen sind thermostabil,witterungsbeständig, kratzfest und lichtbeständig. Die Verwendung der Klarlackierungen als Sealer im Rahmen von mehrschichtigen Klarlackierungen wird in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 nicht beschrieben. 15

[0017] In der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 254 A1 werden Sealer für mehrschichtige Klarlackierungen beschrieben, die aus Klarlacken hergestellt werden, die als Bindemittel mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, welches mindestens ein Polysiloxanmakromonomer einpolymerisiert enthält, und als Vernetzungsmittel mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthalten. Die Verwendung von thermisch härtbaren hydroxylgruppenhaltigen Reaktivverdünnern wird in der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 254 A1 nicht beschrieben. Nachteilig für die bekannten Sealer ist, daß sie zur Eintrübung neigen, in manchen Fällen eine nicht ausreichende Transparenz aufweisen und häufig keine Verklebung der Automobiltypenschilder mehr gestatten. 20

[0018] In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 199 38 759 werden ebenfalls Sealer für mehrschichtige Klarlackierungen beschrieben, die aus Klarlacken hergestellt werden, die als Bindemittel mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat, das ein Polysiloxanmakromonomer, enthaltend im statistischen Mittel mindestens 3,0 Doppelbindungen pro Molekül, einpolymerisiert enthält, und als Vernetzungsmittel ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthalten. 30

[0019] In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 04 750.5 werden ebenfalls Sealer für mehrschichtige Klarlackierungen beschrieben, die aus Klarlacken hergestellt werden, die als Zusatzstoff Tricyclodecandimethanol (TCD) und als Vernetzungsmittel TACT enthalten. 35

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Klarlackierung, insbesondere im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen, auf grundierten oder ungrundierten Substraten zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist, sondern ohne die Verwendung von Sol-Gel-Klarlacken, ohne Zwischenschleifen, ohne die Zugabe spezieller Zusatzstoffe wie TCD zu den Klarlacken und ohne die Verwendung von (Meth)Acrylatcopolymerisaten, die Polysiloxanmakromonomere einpolymerisiert enthalten, auskommt und mehrschichtige hochkratzfeste Klarlackierungen liefert, die außerdem noch eine hohe Härte, Flexibilität, Witterungsstabilität und Chemikalienbeständigkeit, einen hervorragenden Verlauf, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck und eine sehr gute Polierbarkeit haben. 40

[0021] Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Klarlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch 45

- (I) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf das grundierte oder ungrundierte Substrat,
- (II) Trocknen der resultierenden ersten Klarlacksschicht(en), ohne sie dabei zu härten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlacksschicht(en),

- (III) Applikation mindestens eines zweiten, vom ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks und
- (IV) gemeinsame Härtung der ersten und zweiten Klarlacksschicht(en) oder – alternativ -Härtung der zweiten Klarlacksschicht(en) für sich alleine, 50

gefunden, bei dem die zweiten Klarlacke als Bindemittel

- (A) mindestens ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat, das, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon

- (a1) 10 bis 90 Gew.-% o. bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

- (a2) 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen; 60

und als Vernetzungsmittel

- (B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin

enthalten, wobei die ersten und die zweiten Klarlacke kein Tricyclodecandimethanol (TCD) enthalten.

[0022] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackie-

# DE 100 27 268 A 1

rung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (I) Applikation mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Lacks auf das grundierte oder ungrunderte Substrat,  
5 (II) Trocknen der resultierenden farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, ohne diese zu härten, oder – alternativ – Härtung der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, wodurch die farb- und/oder effektgebende Lackierung resultiert,  
10 (III) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf die farb- und/oder effektgebende Lackschicht oder Lackierung,  
15 (IV) Trocknen der ersten Klarlackschicht(en), ohne sie hierbei zu härten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlackschicht(en) für sich alleine oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht,  
(V) Applikation mindestens eines zweiten, von dem ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks auf die erste Klarlackschicht oder die erste Klarlackierung und  
20 (VI) Härtung der zweiten Klarlackschicht(en) für sich alleine, gemeinsam mit der oder den ersten Klarlackschicht(en) oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht und mit der oder den ersten Klarlackschicht(en), wodurch die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung resultiert,

gefunden, bei dem die zweiten Klarlacke als Bindemittel

- 20 (A) mindestens ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymersat, das, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymersat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon  
25 (a1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymersat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und  
(a2) 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymersat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;

und als Vernetzungsmittel

- 30 (B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin

enthalten, wobei die ersten und die zweiten Klarlacke kein Tricyclodecadimethanol (TCD) enthalten.

[0023] Im folgenden werden das neue Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Klarlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat und das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat zusammenfassend als "erfindungsgemäße Verfahren" bezeichnet.

[0024] Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der Beschreibung.

[0025] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzt wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

[0027] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

[0028] Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht gemeinsam angewandt, spricht man auch von "Dual Cure".

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vor allem in der Automobilakkierung, der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Türen und Fenstern und der industriellen Lackierung, induktive Coil Coating und Container Coating und der Imprägnierung elektrotechnischer Bauteile verwendet.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren geht daher aus von grundierten oder ungrundierten Substraten aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Textil, Leder, Natur- und Kunststein, Beton, Zement oder Verbunden dieser Materialien, wie sie üblicherweise auf den vorstehend genannten technischen Gebieten eingesetzt werden, wobei die elektrisch leitfähigen Substrate bevorzugt sind.

65 [0031] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate, insbesondere auf der Basis von Eisen, können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

[0032] Die gehärtete Elektrotauchlackierung oder die nicht oder nur partiell gehärtete Elektrotauchlackschicht kann

# DE 100 27 268 A 1

mit einem Füller überschichtet werden, der entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren). Die Überschichtung mit einem Füller erfolgt insbesondere in den Bereichen, die einer starken mechanischen Beanspruchung, wie beispielsweise durch Steinschlag, ausgesetzt sind.

[0033] Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Refcat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben.

[0034] Desgleichen sind geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, aus den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A1, EP 0 529 335 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 639 660 A1, DE 44 38 504 A1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, US 4,450,200 A1, US 4,614,683 A1 oder WO 490/26827 bekannt.

[0035] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die auf die Elektrotauchlackierung applizierten Füllerschichten auch gemeinsam mit mindestens einer weiteren, hierauf befindlichen Lackschicht gehärtet werden.

[0036] Bei elektrisch leitfähigen Substraten auf der Basis von Aluminium wird als Grundierung vorzugsweise eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht verwendet.

[0037] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die nachstehend beschriebenen Klarlacke direkt auf die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert und gehärtet, wobei erfindungsgemäß die folgenden Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- (I) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf das grundierte oder ungrundierte Substrat,
- (II) Trocknen der resultierenden ersten Klarlackschicht(en), ohne sie dabei zu härteten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlackschicht(en),
- (III) Applikation mindestens eines zweiten, vom ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks und
- (IV) gemeinsame Härtung der ersten und zweiten Klarlackschicht(en) oder – alternativ – Härtung der zweiten Klarlackschicht(en) für sich alleine,

wodurch die mehrschichtigen Klarlackierungen resultieren.

[0038] Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die mehrschichtigen Klarlackierungen im Rahmen der Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen zu erzeugen, wobei erfindungsgemäß die folgenden Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- (I) Applikation mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Lacks auf das grundierte oder ungrundierte Substrat,
- (II) Trocknen der resultierenden farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, ohne diese zu härteten, oder – alternativ – Härtung der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, wodurch die farb- und/oder effektgebende Lackierung resultiert,
- (III) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf die farb- und/oder effektgebende Lackschicht oder Lackierung,
- (IV) Trocknen der ersten Klarlackschicht(en), ohne sie hierbei zu härteten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlackschicht(en) für sich alleine oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht,
- (V) Applikation mindestens eines zweiten, von dem ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks auf die erste Klarlackschicht oder die erste Klarlackierung und
- (VI) Härtung der zweiten Klarlackschicht(en) für sich alleine, gemeinsam mit der oder den ersten Klarlackschicht(en) oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht und mit der oder den ersten Klarlackschicht(en), wodurch die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung resultiert.

[0039] In den allermeisten Fällen kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der erwünschte technische Effekt bereits durch eine erste Klarlackierung und eine zweite Klarlackierung erzielt werden.

[0040] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die äußerste Oberfläche der ersten Klarlackierung vor der Applikation der zweiten Klarlackierung physikalisch und/oder chemisch behandelt werden. Dabei kann die physikalische Behandlung das Bestrahlen mit aktinischer Strahlung, die Behandlung mit Ultraschall und/oder Wärme und/oder die mechanische Behandlung, beispielsweise durch Schleifen oder Polieren, und die chemische Behandlung die Anätzung mit geeigneten Chemikalien wie Säuren oder Basen und/oder das Beflammen umfassen.

[0041] Die physikalische und/oder chemische Behandlung wird insbesondere dann angewandt, wenn die ersten und zweiten Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen keine oder nur eine sehr geringe Anzahl an reaktiven funktionellen Gruppen enthalten, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in den jeweils anderen Klarlackschicht(en) oder Klarlackierung(en) Reaktionen eingehen können, und/oder keine der nachstehend beschriebenen organischen Verbindungen (C) enthalten.

[0042] Methodisch weist die Applikation der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für den jeweiligen Beschichtungsstoff geeigneten Applikationsmethoden, wie z. B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauflauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen, es sei denn es handelt sich um ETL oder Pulverlacke.

[0043] Bei der physikalischen Härtung der applizierten Lackschichten müssen an und für sich keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden; indes kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff (Oxidative Härtung), Hitze oder

durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

- [0044] Die Härtung der im erfundungsgemäßen Verfahren angewandten Beschichtungsstoffe erfolgt im allgemeinen nach einer gewissen Ruhezeit oder Ablöfzeit. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls noch vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Ablöfung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.
- [0045] Im Rahmen des vorliegenden Verfahrens wird diese Verfahrensmaßnahme auch zum Zweck der Trocknung der applizierten Lackschichten angewandt.
- [0046] Werden bei dem erfundungsgemäßen Verfahren mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe angewandt, werden die Applikation, das Ablüften und die Trocknung unter Ausschluß von aktinischer Strahlung durchgeführt.
- [0047] Die thermische Härtung erfolgt beispielsweise Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße Luft, erhitzen Öl oder erhitze Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (MR). Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder MR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.
- [0048] Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Pulverslurry-Schicht gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.
- [0049] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinfächernen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.
- [0050] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.
- [0051] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.
- [0052] Bei Dual Cure können thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder nacheinander angewandt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden nacheinander verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.
- [0053] Für das erfundungsgemäße Verfahren kommen im Grunde alle üblichen und bekannten farb- und/oder effektgebenden Lacke in Betracht. Diese sind physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Sie sind konventionelle Basislacke, Wasserbasislacke, im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie flüssige Basislacke (100%-Systeme), im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie feste Basislacke (pigmentierte Pulverlacke) oder im wesentlichen lösemittelfreie pigmentierte Pulverlackdispersionen (Pulverslurry-Basislacke). Sind sie thermisch oder Dual-Cure-härtbar, sind sie selbst- oder fremdvernetzend.
- [0054] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet im wesentlichen lösemittelfrei, daß der betreffende Beschichtungsstoff einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 2,0 Gew.-%, bevorzugt < 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1,0 Gew.-% hat. Es ist von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.
- [0055] Besonders bevorzugt werden bei dem erfundungsgemäßen Verfahren Wasserbasislacke angewandt, wie sie aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt sind.
- [0056] Die vorstehend beschriebenen farb- und/oder effektgebenden Lacke können nicht nur der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen, sondern auch von farb- und/oder effektgebenden Kombinationseffektschichten dienen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter eine Lackierung zu verstehen, die in einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Farb- und/oder Effektgebung. Vor allem dient die Kombinationseffektschicht der Absorption mechanischer Energie sowie der Farb- und/oder Effektgebung zugleich; sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung

# DE 100 27 268 A 1

und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffektschicht darüber hinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung.

[0057] Als erste Klarlacke kommen alle üblichen und bekannten Klarlacke in Betracht. Diese sind flüssige lösemittelhaltige Klarlacke, flüssige wäßrige Klarlacke, im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie flüssige Klarlacke (100%-Systeme), im wesentlichen lösemittelfreie feste Klarlacke (Pulverklarlacke) oder im wesentlichen lösemittelfreie Pulverklarlackdispersionen (Pulverslurry-Klarlacke). Insbesondere die Pulverklarlacke, die 100%-Systeme und die Pulverslurry-Klarlacke sind Einkomponentensysteme. Die konventionellen und die wäßrigen Klarlacke sind Einkomponentensysteme oder Mehrkomponentensysteme. Sie sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Sind sie thermisch oder Dual-Cure-vernetzbar, sind sie selbst- oder fremdvernetzend. Außerdem enthalten sie kein Tricyclodecandimethanol (TCD).

[0058] Die ersten Klarlacke können mindestens eine der nachstehend beschriebenen Verbindungen (C), die reaktive Gruppen aufweisen, die mit den komplementären reaktiven Gruppen der Bindemittel oder der Vernetzungsmittel in der oder den zweiten Klarlackschicht(en) oder Klarlackierung(en) Reaktionen eingehen, in den nachstehend beschriebenen Mengen enthalten. Sofern die zweiten Klarlacke keine der nachstehend beschriebenen Verbindungen (C) enthalten, ist mindestens eine Verbindung (C) in den nachstehend beschriebenen Mengen in den ersten Klarlacken obligatorisch enthalten. Die Verbindungen (C) fungieren hier überraschenderweise als Haftvermittler.

[0059] Geeignete erste Klarlacke sind aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A1, EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1, EP 0 596 460 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1 oder US 5,605,965 A1, DE 42 22 194 A1, Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, US 4,268,542 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-196 13 547, DE 196 52 813 A1, DE-A-198 14 471 A1, EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1, EP 0 002 866 A1, DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, DE 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1, DE 20 03 579 B1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A1, US 4,675,234 A1, US 4,634,602 A1, US 4,424,252 A1, US 4,208,313 A1, US 4,163,810 A1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A 1, US 3,974,303 A1, EP 0 844 286 A1, DE 43 03 570 A1, DE 43 03 570 A1, DE 34 07 087 A1, DE 40 11 045 A1, DE 40 25 215 A1, DE 38 28 098 A1, DE 40 20 316 A1 oder DE 41 22 743 A1 bekannt.

[0060] Die zweiten Klarlacke sind stofflich von den ersten Klarlacken verschieden. Es sind ansonsten gleichfalls flüssige lösemittelhaltige Klarlacke, flüssige wäßrige Klarlacke, im wesentlichen lösemittel- und wasserfreie flüssige Klarlacke (100%-Systeme), im wesentlichen lösemittelfreie feste Klarlacke (Pulverklarlacke) oder im wesentlichen lösemittelfreie Pulverklarlackdispersionen (Pulverslurry-Klarlacke). Insbesondere die Pulverklarlacke, die 100%-Systeme und die Pulverslurry-Klarlacke sind Einkomponentensysteme. Die konventionellen und die wäßrigen Klarlacke sind Einkomponentensysteme oder Mehrkomponentensysteme. Sie sind thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar. Vorzugsweise werden konventionelle Einkomponentensysteme eingesetzt. Außerdem enthalten sie kein Tricyclodecandimethanol (TCD).

[0061] Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden zweiten Klarlacke sind die Bindemittel (A). Hierbei handelt es sich um mindestens ein spezielles, siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat (A).

[0062] Vorzugsweise weist das erfindungsgemäß zu verwendende(Meth)Acrylatcopolymerisat (A)

- eine OH-Zahl von 130 bis 200, vorzugsweise 135 bis 190, bevorzugt 140 bis 185 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,
- eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60, insbesondere -20 bis +40°C,
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 5.000 Dalton, insbesondere 2.000 bis 4.500 Dalton, und
- ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 20.000 Dalton, insbesondere 4.000 bis 16.000 Dalton, auf.

[0063] Das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthält, jeweils bezogen auf (A), bis zu 90, vorzugsweise bis zu 88, bevorzugt bis zu 86, besonders bevorzugt bis zu 84, ganz besonders bevorzugt bis zu 82 und insbesondere bis zu 80 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert, wovon

(a1) 10 bis 90, vorzugsweise 12 bis 80, bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und

(a2) 0 bis 45, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 15 bis 37 Gew.-%, jeweils bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen.

[0064] Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat besonders vorteilhaft ist und erfindungsgemäß bevorzugt verwendet wird.

[0065] Beispiele geeigneter sonstiger hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a2) sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha, betaethylenisch ungesättigten Carbonsäure, die (i) sich von einem Alkylen glykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder (ii) durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutylmethacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hy-

# DE 100 27 268 A 1

droxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

5 [0066] Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), eingesetzt.

10 [0067] Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül; insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Versatic®-Säuren", Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

15 [0068] Darüber hinaus enthalten die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weitere olefinisch ungesättigte Monomere (a3), deren Anteil an (A) mindestens 10, vorzugsweise mindestens 12, bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16, ganz besonders bevorzugt mindestens 18 und insbesondere mindestens 20 Gew.-% beträgt.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) sind

## Monomere (a31)

25 [0069] Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-indenmethanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550 Dalton oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (a2) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Hinsichtlich der Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a31) gilt das vorstehend bei den Monomeren (a2) Gesagte.

## Monomere (a32)

40 [0070] Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a32) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a32) verwendet werden. Als Monomere (a32) kommen des Weiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester sowie Vinylbenzoësäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere) in Betracht. Weitere Beispiele säuregruppenhaltiger Monomere (a32) sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 2, Zeile 58, bis Spalte 3, Zeile 8, oder aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/49205, Seite 3, Zeilen 23 bis 34, bekannt.

## Monomere (a33)

55 [0071] Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z. B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden – wegen der guten Verfügbarkeit 60 Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

# DE 100 27 268 A 1

## Monomere (a34)

[0072] N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), Allylamin, Crotylamin, 2-Amino- oder 2-N-Methyl-, 2-N,N-Dimethyl-, 2-N-Ethyl-, 2-N,N-Diethyl-, 2-N-Propyl-, 2-N,N-Dipropyl-, 2-N-Butyl-, 2-N,N-Dibutyl-, 2-N-Cyclohexyl- oder 2-N,N-Cyclohexyl-methyl-amino- oder 2-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 2-N,N-Dimethyl-N,N-diethylammonium-, 2-Tetramethylphosphonium- oder 2-Triethylsulfonium-ethylacrylat, -ethylmethacrylat, -propylacrylat oder -propylmethacrylat oder 3-Amino- oder 3-N-Methyl-, 3-N,N-Dimethyl-, 3-N-Ethyl-, 3-N,N-Diethyl-, 3-N-Propyl-, 3-N,N-Dipropyl-, 3-N-Butyl-, 3-N,N-Dibutyl-, 3-N-Cyclohexyl- oder 3-N,N-Cyclohexyl-methyl-amino- oder 3-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 3-N,N-Dimethyl-N,N-diethylammonium-, 3-Tetramethylphosphonium- oder 3-Triethylsulfonium-propylacrylat oder -propylmethacrylat.

5

10

## Monomere (a35)

[0073] Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel I:

15



woin die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylenecyclohexan, Ethylenecyclohexan oder Propan-1,3-diy1-cyclohexan. Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diy1-benzol. Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und/oder  $R^4$  gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitril-, Nitro-, partiell oder vollständig halogenierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioreste und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amionogruppen. Besonders vorteilhaft sind Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben, Vinyliden-bis(4-N,N-dimethylaminobenzol), Vinyliden-bis(4-aminobenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a35) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

20

25

30

35

40

## Monomere (a36)

[0074] Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

45

## Monomere (a37)

[0075] Amidogruppenhaltige Monomere wie (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid; carbamatgruppenhaltige Monomere wie (Meth)Acryloyloxyethylcarbamat oder (Meth)Acryloyloxypropylcarbamat; oder harnstoffgruppenhaltige Monomere wie Ureidoacrylat oder -methacrylat.

50

55

## Monomere (a38)

[0076] Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

60

## Monomere (a39)

[0077] Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol.

65

## Monomere (a310)

[0078] Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

# DE 100 27 268 A 1

## Monomere (a311)

- [0079] Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendifluoride wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendifluorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

## Monomere (a312)

- [0080] Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.
- [0081] Die Monomeren (a1) und (a3) sowie ggf. (a2) werden so ausgewählt, daß die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die Monomeren (a3), die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, daß sie die Vernetzungsreaktionen der Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (B) nicht inhibieren oder völlig verhindern.
- [0082] Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$20 \quad n = x$$

$$1/T_g = \sum W_n / T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

$$25 \quad n = 1$$

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylates;

$W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;

$T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und

30  $x$  = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

[0083] Die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist auch keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrrektoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von 50 bis 200°C.

[0084] Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A1, DE 197 09 476 A1, DE 28 48 906 A1, DE 195 24 182 A1, DE 198 28 742 A1, DE 196 28 143 A1, DE 196 28 142 A1, EP 0 554 783 A1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben. Die Copolymerisation kann indes auch in den nachstehend beschriebenen Polyolen (C) als Reaktionsmedium durch geführt werden, wie dies beispielsweise in 40 den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 198 50 243 beschrieben wird.

[0085] Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

[0086] Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

[0087] Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 10 Gew.-% beträgt.

[0088] Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane wie Dodecylmercaptopan als Kettenübertragungsmittel oder Molekulargewichtsregler verwendet werden.

[0089] Vorzugsweise werden die (Meth)Acrylacopolymerisate (A) nach Art und Menge so ausgewählt, daß die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach ihrer Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7.5}$  Pa und einen Verlustfaktor tanδ bei 20°C von maximal 0,10 aufweisen, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind (vgl. hierzu das deutsche Patent DE 197 09 467 C2).

[0090] Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) der zweiten Dual-Cure-Klarlacke enthalten außer den Hydroxylgruppen im statistischen Mittel noch mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül.

[0091] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders

# DE 100 27 268 A 1

vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Doppelbindungen" bezeichnet.

[0092] Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden. 5

[0093] Das Dual-Cure-Bindemittel (A) enthält im statistischen Mittel mindestens eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels in dieser Hinsicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. 10

[0094] Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

[0095] Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten. 15

[0096] Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen. 20

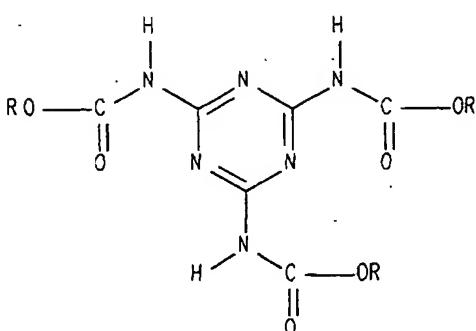
[0097] Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylmethylethyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren. 25

[0098] Es können in den zweiten Dual-Cure-Klarlacken indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln angewandt werden. 30

[0099] Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden zweiten Klarlacke an den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) kann breit variieren. Der Gehalt richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Bindemittel einerseits und der Funktionalität der nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (B) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5,0 bis 90, bevorzugt 6,0 bis 85, besonders bevorzugt 7,0 bis 80, ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 75 und insbesondere 9,0 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der zweiten Klarlacke. 35

[0100] Der zweite wesentliche Bestandteil des zweiten Klarlacks ist mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin (TACT) der allgemeinen Formel II, 40

(II)



das als Vernetzungsmittel (B) dient.

[0101] Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US 4,939,213 A1 oder US 5,084,541 A1 oder den Patentanmeldungen EP 0 624 577 A 1 oder EP 0 604 922 A1 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet. 55

[0102] Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren. 60

[0103] TACT ist oder sind in den zweiten Klarlacken vorzugsweise in einer Menge von 1,0 bis 60, bevorzugt 2,0 bis 55, besonders bevorzugt 3,0 bis 50, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 50 und insbesondere 5,0 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der zweiten Klarlacke, enthalten.

[0104] Die ersten und/oder die zweiten Klarlacke können mindestens eine der nachstehend beschriebenen Verbindungen (C), die reaktive Gruppen aufweisen, die mit den komplementären reaktiven Gruppen der Bindemittel oder der Vernetzungsmittel in den jeweils anderen Klarlackschicht(en) oder Klarlackierung(en) Reaktionen eingehen, in den nachstehend beschriebenen Mengen enthalten.

[0105] Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen für die Verbindungen (C) und die Binde-

# DE 100 27 268 A 1

mittel und Vernetzungsmittel sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R<sup>5</sup> für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

5

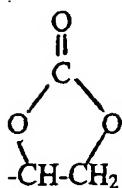
## Übersicht

### Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

10	<u>Bindemittel</u>	<u>und</u>	<u>Vernetzungsmittel</u>
	<u>oder</u>		
15	<u>Vernetzungsmittel</u> <u>und</u> <u>Bindemittel</u>		
20	-SH		-C(O)-OH
	-NH <sub>2</sub>		-C(O)-O-C(O)-
25	-OH		-NH-C(O)-OR <sup>5</sup>
30	-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>2</sub> -OH
	-O-(CO)-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>2</sub> -OR <sup>5</sup>
35	>NH		-NH-CH <sub>2</sub> -OR <sup>5</sup>
40			-NH-CH <sub>2</sub> -OH
45			-NCO
50			-N(-CH <sub>2</sub> -OR <sup>5</sup> ) <sub>2</sub>
			-NH-C(O)-CH(-C(O)-OR <sup>5</sup> ) <sub>2</sub>
55			-NH-C(O)-CH(-C(O)-OR <sup>5</sup> )(-C(O)-R <sup>5</sup> )
60			-NH-C(O)-NR <sup>6</sup> R <sup>7</sup>

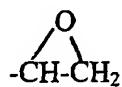
65





5

10

 $-\text{C}(\text{O})\text{-OH}$ 

15

 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ 

20

 $-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2$ 

25

[0106] Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung, der Lagerung, und der Applikation ersten und/oder zweiten Klarlacke keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

30

[0107] Vorzugsweise werden bei den thermisch oder thermisch und mit- aktinischer Strahlung härtbaren ersten und/oder zweiten Klarlacken Vernetzungstemperaturen von 60 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino-, N-Alkoxy-methylamino-, Imino-, Carbamat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxy-carbonylamino-Gruppen (vgl die allgemeine Formel II), Methylol-, Methyloether-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt Urethan- oder Alkoxy-carbonylamino-Gruppen, andererseits angewandt.

35

[0108] Die vorstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen können zusätzlich zu den Hydroxylgruppen in den Bindemitteln (A) und zusätzlich zu den Alkoxy-carbonylamino-Gruppen in den Vernetzungsmitel (B) enthalten sein.

40

[0109] Als Verbindungen (C) kommen im Grunde alle organischen Verbindungen in Betracht, die die vorstehend beschriebenen Voraussetzungen erfüllen und mindestens zwei der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen tragen.

45

[0110] Beispiele gut geeigneter Verbindungen (C) sind Polythiole, Polyole, Polyamine, Polythiol-Polyole, Polythiol-Polyamine, Polyamin-Polyole, Polythiol-Polyamin-Polyole, Polycarbamate, Polyurethane oder Poly(alkoxycarbonylamino)triazine oder -pyrimidine, Polyallophanate oder Polycarbonsäuren.

50

[0111] Besondere Vorteile ergeben sich, wenn die Hydroxylgruppen in Polyolen (C) und die Alkoxy-carbonylamino-Gruppen in mindestens einem der vorstehend beschriebenen Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) vorliegen.

55

[0112] Beispiele geeigneter Polyole (C) sind die cyclischen und/oder acyclischen C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind ("funktionalisierte Alkane"), wie die stellungsisomeren Diethyloctandiole, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 09 643 A1 beschrieben werden.

60

[0113] Vorteilhafte funktionalisierte Alkane (C) leiten sich ab von verzweigten acyclischen Alkanen mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen, welche jeweils das Grundgerüst bilden.

65

[0114] Beispiele geeigneter Alkane mit 9 Kohlenstoffatomen sind 2-Methyloctan, 4-Methyloctan, 2,3-Dimethyl-heptan, 3,4-Dimethyl-heptan, 2,6-Dimethyl-heptan, 3,5-Dimethyl-heptan, 2-Methyl-4-ethyl-hexan oder Isopropyl-cyclohexan.

70

[0115] Beispiele geeigneter Alkane mit 10 Kohlenstoffatomen sind 4-Ethyloctan, 2,3,4,5-Tetramethyl-hexan, 2,3-Diethyl-hexan oder 1-Methyl-2-n-propyl-cyclohexan.

75

[0116] Beispiele geeigneter Alkane mit 11 Kohlenstoffatomen sind 2,4,5,6-Tetramethyl-heptan oder 3-Methyl-6-ethyl-octan.

80

[0117] Beispiele geeigneter Alkane mit 12 Kohlenstoffatomen sind 4-Methyl-7-ethyl-nonan, 4,5-Diethyl-octan, 1'-Ethylbutyl-cyclohexan, 3,5-Diethyl-octan oder 2,4-Diethyl-octan.

85

[0118] Beispiele geeigneter Alkane mit 13 Kohlenstoffatomen sind 3,4-Dimethyl-5-ethyl-nonan oder 4,6-Dimethyl-5-ethyl-nonan.

90

[0119] Ein Beispiel eines geeigneten Alkans mit 14 Kohlenstoffatomen ist 3,4-Dimethyl-7-ethyldecan.

95

[0120] Beispiele geeigneter Alkane mit 15 Kohlenstoffatomen sind 3,6-Diethyl-undecan oder 3,6-Dimethyl-9-ethyl-undecan.

[0121] Beispiele geeigneter Alkane mit 16 Kohlenstoffatomen sind 3,7-Diethyl-dodecan oder 4-Ethyl-6-isopropyl-un-

decan.

[0122] Von diesen Grundgerüsten sind die Alkane mit 10 bis 14 und insbesondere 12 Kohlenstoffatomen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Von diesen sind wiederum die Octanderivate ganz besonders vorteilhaft.

5 [0123] Für die vorliegende Erfindung ist es vorteilhaft, daß die funktionalisierten Alkane (C), welche sich von diesen verzweigten, cyclischen oder acyclischen Alkanen als Grundgerüste ableiten, bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit können entweder einzelne flüssige funktionalisierte Alkane (C) verwendet werden oder flüssige Gemische dieser Verbindungen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn funktionalisierte Alkane (C) verwendet werden, welche wegen ihrer hohen Anzahl an Kohlenstoffatomen im Alkan-Grundgerüst als einzelne Verbindungen fest sind. Der Fachmann kann daher die entsprechenden funktionalisierten Alkane (C) in einfacher Weise auswählen.

10 [0124] Für die Erfindung ist es außerdem wesentlich, daß die funktionalisierten Alkane (C) einen Siedepunkt von über 200, vorzugsweise 220 und insbesondere 240°C aufweisen. Daraufhin sollen sie eine niedrige Verdampfungsrate haben.

[0125] Erfindungsgemäß ist es außerdem von Vorteil, wenn die funktionalisierten Alkane (C) acyclisch sind.

15 [0126] Die funktionalisierten Alkane (C) weisen primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen auf. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn primäre und sekundäre Gruppen dieser Art in einem funktionalisierten Alkan (C) vorhanden sind.

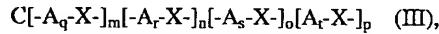
20 [0127] Die funktionalisierten Alkane (C) können einzeln oder gemeinsam als Gemische verwendet werden. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn die Polyole (B2) Diole und/oder Triole, insbesondere aber Diole, sind. Sie werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

25 [0128] Ganz besonders vorteilhafte Diole (C) sind die stellungsisomere Dialkyloctandiole, insbesondere Diethyloctandiole. Hierzu ist insbesondere 2,4-Diethyl-octandiol-1,5 hervorzuheben.

[0129] Die vorstehend beschriebenen Polyole (C) sind an sich bekannte Verbindungen und können mit Hilfe üblicher und bekannter Synthesemethoden der Organischen Chemie wie die basenkatalysierte Aldolkondensation hergestellt werden oder sie fallen als Nebenprodukte chemischer Großsynthesen wie der Herstellung von 2-Ethyl-hexanol an.

30 [0130] Weitere Beispiele geeigneter Polyole (C) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 198 40 405 A1 beschrieben werden.

[0131] Besonders gut geeignet sind Polyole (C) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrimethylethan, oder einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeinen Formel III,



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

35 m + n + o + p = 4; mit

m = eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

n, o und p = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

q, r, s und t = eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei q ≥ r, s, t, insbesondere q > r, s, t;

X = -O-, -S- oder -NH-;

40 A = -C(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>; mit

R<sup>8</sup> = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl- oder -Haloalkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxyrest oder – für q, r, s und/oder t = mindestens 2 – R<sup>8</sup> = ein C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Alkandiyl- und/oder Oxaalkandiylrest, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom -O-, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- überbrückt, aufweist.

45 [0132] Unter dem Begriff "abgeleitet" ist hierbei die gedankliche Abstraktion der Wasserstoffatome von den Hydroxylgruppen der Tetrole zu verstehen.

[0133] Erfindungsgemäß sind die Zentralgruppen III von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0134] In der allgemeinen Formel III bezeichnen die Indizes q, r, s und t ganze Zahlen von 1 bis 5. Hierbei kann der Index q gleich den Indizes r, s und t sein. Unter dieser Rahmenbedingung resultieren symmetrische Zentralgruppen III.

50 [0135] Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender symmetrischer Zentralgruppen III leiten sich ab von symmetrischen Tetrolen wie Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan.

[0136] Erfindungsgemäß sind Zentralgruppen III, worin der Index q größer als die Indizes r, s und t ist und daher einen Wert von mindestens 2 hat, von Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet. Unter dieser Rahmenbedingung resultieren asymmetrische Zentralgruppen III.

55 [0137] In der allgemeinen Formel III addieren sich dann die Indizes m, n, o und p auf 4. Der Index m ist stets größer als 0 und steht für eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1.

[0138] Die Indizes n, o und p haben unter Beachtung der vorstehenden Randbedingung den Wert 0 oder stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 3. Dies bedeutet, daß nicht jeder dieser Indizes den Wert 0 annehmen kann.

[0139] Erfindungsgemäß sind folgende Wertekombinationen der Indizes von Vorteil:

m = 1 und n, o, p = 1;

60 m = 1, n = 2, o, p = 1;

m = 1, n = 2, o = 1 und p = 0;

m = 1, n = 3, o, p = 0;

m = 2, n = 1, o = 1 und o, p = 0;

m = 2, n = 2 und o, p = 0;

65 m = 3, n = 1 und o, p = 0.

[0140] Von diesen sind die Zahlenkombinationen von besonderem Vorteil, in denen m = 1.

[0141] Erfindungsgemäß sind folgende Zahlenkombinationen der Indizes von Vorteil:

q = 2, r, s und/oder t = 1;

# DE 100 27 268 A 1

$q = 3, r, s$  und/oder  $t = 1$  und/oder 2;  
 $q = 4, r, s$  und/oder  $t = 1, 2$  und/oder 3;  
 $q = 5, r, s$  und/oder  $t = 1, 2, 3$  und/oder 4.

[0142] Die Variable -X- in der allgemeinen Formel III bezeichnet zweibindige Sauerstoffatome -O- oder Schwefelatome -S- oder eine sekundäre Aminogruppe -NH-. Erfahrungsgemäß ist es von Vorteil, wenn -X- für -O- steht. 5

[0143] Die Variable -A- in der Formel III bedeutet einen zweibindigen Rest  $-C(R^8)_2$ .

[0144] Der Rest  $R^7$  steht hierin für Wasserstoffatome -H, Fluoratome -F, Chloratome -Cl, Bromatome -Br, Nitrilgruppen -CN, Nitrogruppen -NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl- oder -Haloalkylgruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppen. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Trifluormethyl-, Trichlormethyl-, Perfluorethyl-, Perfluorpropyl-, Methoxy-, Ethoxy- oder Propoxygruppen. 10

[0145] Erfahrungsgemäß von Vorteil sind Wasserstoffatome oder Methylgruppen, welche daher bevorzugt verwendet werden. Insbesondere werden Wasserstoffatome verwendet. Bei den erfahrungsgemäß besonders bevorzugten Variablen -A- handelt es sich demnach um Methylengruppen.

[0146] Steht in der allgemeinen Formel III mindestens einer der Indices q, r, s und/oder t mindestens für die Zahl 2 kann der Rest  $R^8$  auch für einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiy- und/oder Oxaalkandiyrest stehen, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Der Rest -R<sup>8</sup>- kann indes auch für ein Sauerstoffatom -O- stehen, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- cyclisch überbrückt. Hierdurch werden Cyclopantan-1,2- oder -1,3-diy-Gruppen, Tetrahydrofuran-2,3-, -2,4-, -2,5- oder -3,4-diy-Gruppen, Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diy-Gruppen oder Tetrahydropyran-2,3-, -2,4-, -2,5- oder 2,6-diygruppen, indes keine Epoxidgruppen, gebildet. 15

[0147] Beispiele erfahrungsgemäß ganz besonders vorteilhafter Zentralgruppen III leiten von den nachstehend beschriebenen Tetrolen der allgemeinen Formel IIIA ab: 20



[0148] In der allgemeinen Formel Va haben die Indizes und die, Variablen dieselbe Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel III angegeben. Erfahrungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, wenn die Variable X ein Sauerstoffatom -O- darstellt. 25

[0149] Demgemäß sind für die Herstellung der Zentralgruppe III bzw. der erfahrungsgemäß zu verwendenden Verbindungen die Tetrole der allgemeinen Formel IIIA von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. Im folgenden werden sie der Kürze halber als "Tetrole IIIA" bezeichnet.

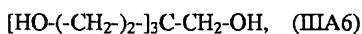
[0150] Beispiele ganz besonders gut geeigneter erfahrungsgemäß zu verwendender Tetrole IIIA sind die symmetrischen Tetrole Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan oder Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder die asymmetrischen Tetrole (IIIA1) bis (IIIA10): 30



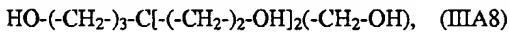
35



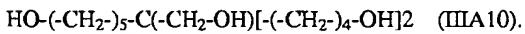
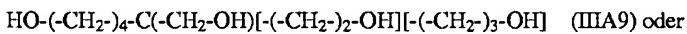
40



45



50



[0151] Von diesen ist das Tetrol (IIIA1) (2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4); Homopentaerythrit) besonders hervorzuheben, weil es ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweist. Es wird deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet. 55

[0152] In den besonders bevorzugten Polyolen (IIIA) sind die vorstehend beschriebenen Variablen -X- über Abstandshaltergruppen mit jeweils einer Hydroxylgruppe verbunden. Dies gilt sinngemäß auch für die Zentralgruppen, welche sich von den Tetrolen D trimethylolpropan, Diglycerin oder D trimethyleneethan ableiten, deren Sauerstoffatome der Variablen -X- entsprechen. Die nachfolgende Beschreibung der Abstandshaltergruppen gilt daher auch für diese von den Zentralgruppen III verschiedenen Zentralgruppen. 60

[0153] Als Abstandshaltergruppen sind alle zweibindigen organischen Reste geeignet.

[0154] Beispiele gut geeigneter zweibindiger organischer Reste sind solche, welche sich von den folgenden Verbindungen ableiten: 65

- (i) einem Alkan, Alken, Cycloalkan, Cycloalken, Alkylcycloalkan, Alkylcycloalken, Allicenylcycloalkan, oder Alkenylycycloalken, Aromaten und Heteroaromaten sowie einem Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Alkylcy-

5 alkoxy-, Allicycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl- oder Alkenylcycloalkenyl-substituierten Aromaten oder Heteroaromaten; oder von

(i) einem vorstehend genannten Rest, welcher mindestens ein Heteroatom in der Kette und/oder im Rest enthält; oder von

5 (iii) einem unter (i) oder (ii) genannten Rest, dessen Kette und/oder Ring substituiert ist.

[0155] Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender Substituenten für die zweibindigen organischen Reste sind alle organischen Reste, welche im wesentlichen inert sind, d. h., daß sie keine Reaktionen mit den Verbindungen eingehen, welche für den Aufbau der besonders bevorzugten Polyole (C) verwendet werden, insbesondere Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

[0156] Die Abstandshaltergruppen sind insbesondere über Carbonylgruppen mit den Zentralgruppen III oder den Zentralgruppen, welche sich von den anderen genannten Tetrolen ableiten, verbunden.

[0157] Beispiele von organischen Verbindungen, welche sich für die Herstellung dieser Abstandshaltergruppen besonders gut eignen, sind epsilon-Caprolacton, Hexahydrophthaltsäure, Hexahydrophthaltsäureanhydrid, Phthalsäure, Phthaltsäureanhydrid, Hexahydrotetraphthaltsäure, Terephthaltsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Oxalsäure, Malonsäure, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Adipinsäureanhydrid, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decan-, Undecan- oder Dodecanedicarbonsäure. Von diesen sind epsilon-Caprolacton, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und Hexahydrophthaltsäureanhydrid besonders gut geeignet und werden deswegen besonders bevorzugt verwendet.

[0158] Bei der Herstellung der besonders bevorzugten, erfundungsgemäß zu verwendenden Polyole (C) werden die Tetrole IIIA oder die anderen genannten Tetrolen mit den vorstehend genannten difunktionellen Verbindungen zu einem Zwischenprodukt umgesetzt, in das die Hydroxylgruppen eingeführt werden können.

[0159] Hierfür kommen alle organischen Verbindungen in Betracht, welche mit den Zwischenprodukten unter Bildung einer Hydroxylgruppe oder unter Erhalt einer Hydroxylgruppe reagieren können. Erfundungsgemäß ist es von Vorteil, eine Verbindung zu verwenden, welche mit den Zwischenprodukten unter Bildung einer Hydroxylgruppe reagiert.

[0160] Beispiele gut geeigneter organischer Verbindungen dieser Art sind epoxidgruppenhaltige, insbesondere glycidylgruppenhaltige, Verbindungen.

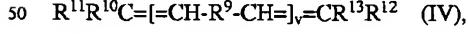
[0161] Beispiele gut geeigneter epoxidgruppenhaltiger, insbesondere glycidylgruppenhaltiger, Verbindungen sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, Glycidol, Glycidylether, insbesondere Aryl- und Alkylglycidylether, oder Glycidylester, insbesondere die Glycidylester von tertiären, stark verzweigten, gesättigten Monocarbonsäuren, welche unter dem Handelsnamen Versatic®-Säuren von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden. Von diesen sind die Versatic®-Säureglycidylester ganz besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0162] Für die vorliegende Erfindung ist es vorteilhaft, daß die vorstehend beschriebenen Polyole (C) bei Raumtemperatur flüssig sind. Somit können entweder einzelne flüssige hyperverzweigte Verbindungen (C) verwendet werden oder flüssige Gemische dieser Verbindungen (C). Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn hyperverzweigte Verbindungen (C) verwendet werden, welche wegen ihres hohen Molekulargewichts und/oder ihrer Symmetrie als einzelne Verbindungen fest sind. Der Fachmann kann daher die entsprechenden hyperverzweigten Verbindungen (C) in einfacher Weise auswählen.

[0163] Die Herstellung der besonders bevorzugten Polyole (C) kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentanmeldungen WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

[0164] Weitere Beispiele geeigneter Polyole (C) sind hydroformylierte und hydrierte Oligomere, erhältlich durch Metathese von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen, Hydroformylierung der resultierenden Oligomeren und anschließender Hydrierung, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 05 421 A1 beschrieben werden.

[0165] Die Polyole (C) der genannten Art werden erhalten, indem Oligomere der Formel IV,



worin  $R^9 = -(CH_2)_w-$ ,

worin der Index w eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, oder



60 worin  $W = -CH_2-$  oder ein Sauerstoffatom;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander = Wasserstoffatome oder Alkyl; und

Index v = eine ganze Zahl von 1 bis 15;

hydroformyliert und die hierbei resultierenden aldehydgruppenhaltigen Produkte IV zu den Polyolen IV (C) reduziert werden, welche gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert werden.

65 [0166] Der Index v in der Formel IV steht für die Anzahl der zweiwertigen Reste  $R^8$ , welche in die von cyclischen Olefinen wie beispielsweise Cyclopropen, Cyclopenten, Cyclobuten, Cyclohexen, Cyclohepten, Norbonen, 7-Oxanorbonen oder Cycloocten abgeleiteten Oligomere VI durch ringöffnende Metathesereaktion eingeführt wurden. Vorzugsweise weisen die Oligomergemische IV bei einem möglichst großen Anteil, wie z. B. mindestens 40 Gew.-% (ermittelt durch

# DE 100 27 268 A 1

die Flächenintegration der Gaschromatogramme; Gerät: Hewlett Packard; Detektor: Flammenionisations-Detektor; Säule; DB 5,30 m x 0,32 mm, Belegung 1  $\mu$ ; Temperaturprogramm: 60°C 5 min. isotherm, Heizrate 10°C/min Max: 300°C), einen Wert von  $v > 1$  auf. Der Wert  $v$  und somit der Grad der ringöffnenden Metathese kann durch die Aktivität des verwendeten Metathesekatalysators beeinflußt werden.

[0167] Die Reste R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, wobei der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen umfaßt. 5

[0168] Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, insbesondere bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-Methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, etc.

[0169] Der Verzweigungsgrad und die Anzahl der Kohlenstoffatome der endständigen Alkykeste R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> hängen von der Struktur der acyclischen Monoolefine des verwendeten Kohlenwasserstoffgemisches und der Aktivität des Katalysators ab, der den Grad der Kreuzmetathese (Selbstmetathese) der acyclischen Olefine unter Bildung strukturell neuer Olefine beeinflußt, in die sodann formal Cyclopenten im Sinne einer ringöffnenden Metathesepolymerisation insertiert wird. 10

[0170] Vorzugsweise werden Oligomerengemische eingesetzt, die einen erhöhten Anteil an Oligomeren mit nur einer terminalen Doppelbindung aufweisen. Das Oligomer wird vorzugsweise hergestellt, indem man ein ein cydisches Monoolefin wie Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen sowie acyclische Monoolefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisches aus der Erdölverarbeitung durch Cracking (C<sub>5</sub>-Schnitt) in einer homogenen oder heterogenen Metathesereaktion umsetzt. 20

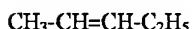
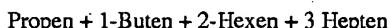
[0171] Die Metathesereaktion umfaßt formal

- a) die Disproportionierung der acyclischen Monoolefine des Kohlenwasserstoffgemisches durch Kreuzmetathese,
- b) die Oligomerisation des cyclischen Monolefins durch ringöffnende Metathese,
- c) den Kettenabbruch durch Umsetzung der Oligomere aus b) mit einem acyclischen Olefin des Kohlenwasserstoffgemisches oder eines Produktes aus a),

wobei die Schritte a) und/oder b) und/oder c) mehrmals für sich alleine oder in Kombination durchlaufen werden können. 30

## Schritt a)

[0172] Die Kreuzmetathese der acyclischen Monoolefine soll am Beispiel der Metathese von 1-Penten und 2-Penten erläutert werden: 35



[0173] Durch Kombination aus Kreuzmetathese verschiedener und Selbstmethathese gleicher acyclischer Olefine, wie z. B. der Selbstmetathese von 1-Penten zu Ethen und 4-Octen sowie durch mehrmaliges Durchlaufen dieser Reaktion werden eine Vielzahl von Monoolefinen mit unterschiedlicher Struktur und Kohlenstoffatomanzahl erhalten, die die Endgruppen der Oligomeren IV bilden. Über den Anteil an Kreuzmetatheseprodukten, die mit steigender Aktivität des verwendeten Katalysators zunimmt, wird auch der Doppelbindungsanteil der Oligomeren beeinflußt. So wird z. B. bei der zuvor beschriebenen Selbstmethathese von 1-Penten Ethen freigesetzt, welches gegebenenfalls gasförmig entweichen kann, wobei ein Doppelbindungsäquivalent der Umsetzung entzogen wird. Gleichzeitig steigt der Anteil an Oligomeren ohne terminale Doppelbindungen. So wird in dem obigen Beispiel z. B. durch Insertion von cyclischem Monoolefin in 4-Octen ein Oligomer ohne terminale Doppelbindungen gebildet. 45

## Schritt b)

[0174] Die durchschnittliche Anzahl an Insertionen des cyclischen Monoolefins in die wachsende Kette im Sinne einer ringöffnenden Metathesepolymerisation bestimmt das mittlere Molekulargewicht des gebildeten Oligomerengemisches IV. Vorzugsweise werden durch das erfundungsgemäße Verfahren Oligomerengemische IV mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 274 g pro Mol gebildet, was einer durchschnittlichen Anzahl von drei Einheiten eines cyclischen Monoolefins pro Oligomer entspricht. 50

## Schritt c)

[0175] Der Kettenabbruch erfolgt durch Umsetzung von Oligomeren, welche noch ein aktives Kettenende in Form eines Katalysatorkomplexes (Alkylenkomplexe) aufweisen, mit einem acyclischen Olefin, wobei im Idealfall ein aktiver Katalysatorkomplex zurückgewonnen wird. Dabei kann das acyclische Olefin unverändert aus dem ursprünglich zur Reaktion eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisch stammen oder zuvor in einer Kreuzmetathese nach Stufe a) modifiziert worden sein. 65

- [0176] Das Verfahren eignet sich ganz allgemein zur Herstellung von Oligomeren IV aus Kohlenwasserstoffgemischen, die acydische und cyclische Monoolefine enthalten. Monoolefine wie z. B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen, insbesondere Cyclopenten. Varianten dieses Verfahrens werden beispielsweise in dem Artikel von M. Schuster und S. Bleckert in Angewandte Chemie, 1997, Band 109, Seiten 2124 bis 2144, beschrieben.
- [0177] Vorzugsweise wird ein bei der Erdölverarbeitung großtechnisch anfallendes Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, das gewünschtenfalls zur Entfernung von Dienen zuvor einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen werden kann. Besonders geeignet für die Verwendung im vorliegenden Verfahren ist z. B. ein an gesättigten und ungesättigten C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen angereichertes Gemisch (C<sub>5</sub>-Schnitt). Zur Gewinnung des C<sub>5</sub>-Schnittes kann z. B. beim Steamcracken von Naphtha anfallendes Pyrolysebenzin zuerst einer Selektivhydrierung unterzogen werden, um die enthaltenen Diene und Acetylene selektiv in die entsprechenden Alkane und Alkene zu überführen und anschließend einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, wobei zum einen der für weitere chemische Synthesen wichtige C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Schnitt, der die aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, als auch der für das erfundungsgemäße Verfahren verwendete C<sub>5</sub>-Schnitt anfallen.
- [0178] Der C<sub>5</sub>-Schnitt weist im allgemeinen einen Gesamtolefingehalt von mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%, auf.
- [0179] Geeignet sind dabei C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemische mit einem Cyclopentengesamtgehalt von mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, insbesondere mindestens 12 Gew.-%, und im allgemeinen nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%.
- [0180] Des weiteren weisen geeignete C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemische einen Anteil von Pentalenisomeren an den acyclischen Monoolefinen von mindestens 70 -Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, auf.
- [0181] Das Herstellungsverfahren kann auch als großtechnisch anfallender C<sub>5</sub>-Schnitt mit einem Gesamtolefinanteil von z. B. 50 bis 60 Gew.-%, einen Cyclopentenanteil von z. B. 10 bis 20 Gew.-% und einem Anteil an Pentalenisomeren von z. B. 33 bis 43 Gew.-% ausgeführt werden, wobei sich die Gewichtsprozente zu 100 Gew.-% addieren.
- [0182] Nach einer speziellen Ausführungsform wird bei dem Herstellungsverfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches den C<sub>5</sub>-Schnitt und eine acyclische C<sub>4</sub>-Olefine enthaltende Erdölfraktion (Raffinat-2) umfaßt.
- [0183] Nach einer anderen speziellen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, welches den C<sub>5</sub>-Schnitt und Ethen umfaßt. Dabei werden Oligomerengemische IV mit einem erhöhten Doppelbindungsanteil erhalten. Dies wird zum einen durch Ethenolyse der im C<sub>5</sub>-Schnitt enthaltenen acyclischen n- und iso-Pentene zu kürzerkettigen α-Olefinen, wie Propen und 1-Buten, erreicht, die mit Cyclopenten in einer ringöffnenden Metathesereaktion unter Bildung von Oligomeren IV mit jeweils einer terminalen Doppelbindung reagieren. In Gegenwart von Ethen wird auch die Selbstmetathese der acyclischen Olefine unter Bildung weiteren Ethens, wie z. B. die Selbstmetathese von 1-Penten zu Ethen und 4-Octen, welches als Kettenabbruchreagenz zu Produkten ohne terminale Doppelbindungen führt, unterdrückt. Zum anderen wird eine weitere Erhöhung des Doppelbindungsanteils durch die Ethenolyse von Cyclopenten mit Ethen zu 1,6-Heptadien erzielt. Dabei entstehen Oligomerenfolgen, die jeweils über zwei terminale Doppelbindungen verfügen. Vorzugsweise resultieren bei einer Verwendung der so erhaltenen Oligomerengemische IV mit erhöhtem Doppelbindungsanteil zur Funktionalisierung Oligomerengemische IV mit erhöhter Funktionalitätsdichte.
- [0184] Geeignete Katalysatoren für die Metathese sind nach dem Stand der Technik bekannt und umfassen homogene und heterogene Katalysatorsysteme. Im allgemeinen basieren die für das Herstellungsverfahren geeigneten Katalysatoren auf einem Übergangsmetall der 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems, wobei vorzugsweise Katalysatoren auf Basis von Mo, W, Re und Ru verwendet werden.
- [0185] Geeignete homogene Katalysatorsysteme werden z. B. von R. H. Grubbs in Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Ltd., New York, Band 8, Seite 499 ff. (1982), von R. R. Schrock in Accounts of Chemical Research, Band 23, Seite 158 ff. (1990), in Angewandte Chemie, Band 107, Seiten 2179 ff. (1995), in Journal of the American Chemical Society, Band 118, Seite 100 ff. (1996) sowie in Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, Seite 1127 ff. (1995) beschrieben.
- [0186] Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger, die befähigt ist ohne Cokatalysator, durch Reaktion mit den Olefinmedikanten einen katalytischen aktiven Allyclidenkomplex zu bilden. Bevorzugt werden Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> verwendet.
- [0187] Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride, etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger AbO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und deren Mischungen, gegebenenfalls in Kombination mit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet.
- [0188] Die Reaktionstemperatur liegt der Metathese liegt bei -20 bis 200°C, bevorzugt 0 bis 100°C, insbesondere 20 bis 80°C.
- [0189] Die Metathese kann bei einem erhöhten Druck von bis zu 20 bar, bevorzugt bis zu 10 bar, oder insbesondere bei Umgebungsdruck durchgeführt werden.
- [0190] Die verfahrenstechnische Ausführung des Herstellungsverfahrens kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktionsapparaturen sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, Seite 743 ff. (1951) beschrieben. Dazu zählen für das diskontinuierliche Verfahren z. B. Rührkessel und für das kontinuierliche Verfahren z. B. Rohrreaktoren.
- [0191] Die Auftrennung des Metathesegemisches erfolgt nach üblichen Verfahren. Dazu zählt z. B. die fraktionierte Destillation, gegebenenfalls unter verminderterem Druck, oder die Trennung bei erhöhten Temperaturen und Normaldruck in einem Fallfilmverdampfer. Dabei können leichtsiedende Fraktionen, die noch nicht umgesetzte Olefine enthalten, gewünschtenfalls in die Reaktionsapparatur zurückgeführt werden. Vorteilhafterweise wird bei dem Herstellungsverfahren eine weitergehende Umsetzung der im C<sub>5</sub>-Schnitt enthaltenen Olefine zu Oligomeren VI erzielt, so daß die abgetrennten Leichtsieder ein C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch mit überwiegend gesättigten cyclischen und acyclischen Verbindungen

umfassen.

[0192] Vorzugsweise liegt die Iodzahl der Oligomeren IV bei mindestens 250 g I<sub>2</sub>/100 g Oligomere VI, bevorzugt bei mindestens 300 g I<sub>2</sub>/100 g Oligomere VI.

[0193] Das mittlere Molekulargewicht dieser von cyclischen Monoolefinen, insbesondere Cyclopenten, abgeleiteten Oligomere IV beträgt mindestens 274 g/mol, was einem mittleren Umsatz von drei Cyclopenten-Einheiten pro Oligomer VI entspricht, wobei in diesem Fall ein Kettenabbruch durch ein acyclisches Penten (und nicht durch ein Kreuzmetatheseprodukt) angenommen wird.

[0194] Zur Herstellung der Polyole IV (C) werden die vorstehend im Detail beschriebenen Oligomere IV in üblicher und bekannter Weise hydroformyliert. Im allgemeinen werden hierbei die Oligomeren IV in Gegenwart von geeignete Übergangsmetalle enthaltenden Katalysatoren mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck bei Temperaturen von 50 bis 150°C zu aldehydgruppenhaltigen Produkten IV umgesetzt.

[0195] Ein Beispiel für ein geeignetes Übergangsmetall ist Rhodium:

[0196] Die so erhaltenen Polyaldehyde IV werden isoliert und in üblicher und bekannter Weise zu den erfundungsgemäß zu verwendenden Reaktivverdünner reduziert. Hierfür kommen alle Reduktionsmittel in Betracht, mit denen Aldehydgruppen zu Hydroxylgruppen reduziert werden können. Beispiele geeigneter Reduktionsmittel sind Borhydride wie Natriumtetrahydroboranat oder Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren.

[0197] Beispiele geeigneter Hydroformylierungs- und Reduktionsverfahren werden in der europäischen Patentanmeldung EP 0 502 839 A1 beschrieben.

[0198] Die Polyole IV (C) können in üblicher und bekannter Weise teilweise oder vollständig hydriert werden. Hierfür kommen u. a. die vorstehend genannten Reduktionsmittel in Betracht.

[0199] Die besonders vorteilhaften Polyole IV (C) weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 650, insbesondere 250 bis 450, auf. Ihr mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard ermitteltes zahlenmittleres Molekulargewicht Mn liegt im Bereich von 400 bis 1.000, insbesondere 400 bis 600. Ihr mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie und Polystyrol als internem Standard ermitteltes massenmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> liegt im Bereich von 600 bis 2.000, insbesondere 600 bis 1.100. Die Uneinheitlichkeit M<sub>n</sub>/M<sub>w</sub> liegt bei 1,4 bis 3, insbesondere 1,7 bis 1,9.

[0200] Des Weiteren kommen als Polyole (C) lineare aliphatische Polyesterdiole in Betracht, die primäre Hydroxylengruppen aufweisen. Polyesterpolole, insbesondere Diole, sie bekannte Verbindungen und werden beispielsweise unter der Marke K-Flex® (z. B. K-Flex® 148 oder 188) von der Firma King Industries vertrieben.

[0201] Überraschenderweise entfalten die vorstehend beschriebenen Verbindungen (C) im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens eine vorzügliche Wirkung als Haftvermittler.

[0202] Der Gehalt der zweiten Klarlacke und/oder der ersten Klarlacke an den vorstehend beschriebenen Polyolen (C) kann sehr breit variieren. Der Gehalt richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Polyole (C) einerseits sowie nach der Menge und der Funktionalität der Bindemittel (A) und der Vernetzungsmittel (B) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 1,0 bis 70, bevorzugt 2,0 bis 60, besonders bevorzugt 3,0 bis 50, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 40 und insbesondere 5,0 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der zweiten und/oder ersten Klarlacke.

[0203] Die ersten und/oder die zweiten Klarlacke können außerdem übliche und bekannte Zusatzstoffe (D) in wirksamen Mengen enthalten. Wesentlich ist, daß sie nicht die Vernetzungsreaktionen inhibieren oder völlig verhindern und/oder die Transparenz der Klarlacke verringern oder aufheben.

[0204] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) sind organische und anorganische, transparente Füllstoffe, Nanopartikel, mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, niedrig siedende organische Lösemittel und hochsiedende organische Lösemittel ("lange Lösemittel"), Wasser, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren und -Coinitiatoren, sonstige zusätzliche Bindemittel, zusätzliche Vernetzungsmittel, wie sie in Einkomponentensystemen oder Mehrkomponentensystemen verwendet werden, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Diper-giermittel, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammschutzmittel, Sikkative, Trockungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Mattierungsmittel oder Vorstufen organisch modifizierter Keramikmaterialien.

[0205] Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", beschriebenen, wenn sie die vorstehend genannten Bedingungen der Verwendung in Klarlacken erfüllen.

[0206] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Reaktivverdünner (D) sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort "Reaktiv-verdünner" beschriebenen.

[0207] Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (D) und hochsiedender organischer Lösemittel (D) ("lange Lösemittel") sind Ketone wie Methylmethyleketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha® oder Solvesso®.

[0208] Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (D) sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

[0209] Beispiele geeigneter Katalysatoren (D) für die Vernetzung sind Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat.

[0210] Beispiele geeigneter Photoinitiatoren und Coinitiatoren (D) werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

[0211] Beispiele geeigneter sonstiger zusätzlicher Bindemittel (D), die auch komplementäre reaktive funktionelle Gruppen beisteuern können (vgl. die Übersicht), sind oligomere und polymere, thermisch und/oder mit aktinischer Strah-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- lung härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute (Co)Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionscharze und/oder Polykondensationscharze, wie sie in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457: "Polyaddition" und "Polyadditionscharze (Polyaddukte)", Seiten 463 und 464: "Polykondensate", "Polykondensation" und "Polykondensationscharze", sowie Seiten 73 und 74: "Bindemittel", beschrieben werden. Weitere Beispiele geeigneter sonstiger zusätzlicher Bindemittel (D) sind die in der Patentschrift DE 197 36 535 A1 beschriebenen Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE 40 09 858 A1 oder DE 44 37 535 A1 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiol, partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den Patentschriften EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 730 613 A1 oder DE 44 37 535 A1 beschriebenen, oder Polyharnstoffe.
- [0212] Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel (D), die auch komplementäre reaktive funktionelle Gruppen beisteuern können (vgl. die Übersicht), sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, "Aminoharze", dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP-B-0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder US 3,781,379 A1 beschrieben werden, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden, und/oder unblockierte Polyisocyanate wie sie beispielsweise in den Literaturstellen, die vorstehend zu den Wasserbasislacken zitiert werden, beschrieben werden.
- [0213] Beispiele für geeignete Entlüftungsmittel (D) sind Diazadicycloundecan oder Benzoin.
- [0214] Beispiele geeigneter Emulgatoren (D) sind nicht ionische Emulgatoren, wie alkoxylierte Alkanole, Polyole, Phenole und Alkylphenole, oder anionische Emulgatoren wie Alkalosalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen, Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen.
- [0215] Beispiele geeigneter Netzmittel (D) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polyurethane.
- [0216] Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (D) sind Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrat (CAB).
- [0217] Beispiele geeigneter Sag control agents (D) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A1, DE 23 59 923 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden.
- [0218] Beispiel geeigneter rheologiesteuender Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; verneizierte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- [0219] Ein Beispiel für ein geeignetes Mättigungsmittel (D) ist Magnesiumstearat.
- [0220] Beispiele geeigneter Vorstufen (D) für organisch modifizierte Keramikmaterialien sind hydrolysierbare metallorganische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.
- [0221] Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (D) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufsmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (D) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.
- [0222] Die Herstellung der erfahrungsgemäß zu verwendenden zweiten Klarlacke weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischagggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.
- [0223] Für das erfahrungsgemäße Verfahren ist es besonders vorteilhaft, wenn die ersten und die zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in den jeweils anderen Klarlackschichten oder Klarlackierungen Reaktionen eingehen können.
- [0224] Erfahrungsgemäß kann dies in verschiedenen bevorzugten Varianten verwirklicht werden.
- [0225] In einer ersten besonders bevorzugten Variante des erfahrungsgemäßen Verfahrens enthalten die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen und/oder die zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mindestens ein Bindemittel (A), mindestens ein sonstiges zusätzliches Bindemittel (D), mindestens ein Vernetzungsmittel (B) und/oder mindestens ein sonstiges zusätzliches Vernetzungsmittel (D), die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen mindestens eines Bindemittels (A), mindestens eines sonstigen zusätzliches Bindemittels (D), mindestens eines Vernetzungsmittels (B) und/oder mindestens eines sonstigen zusätzliches Vernetzungsmittels (D) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können.
- [0226] In einer zweiten besonders bevorzugten Variante des erfahrungsgemäßen Verfahrens enthalten

(i) die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen einen stöchiometrischen Überschuß an reak-

# DE 100 27 268 A 1

tiven funktionellen Gruppen der Bindemittel (A) über die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B), so daß überschüssige reaktive funktionelle Gruppen der ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können;

5

oder enthalten

(ii) die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen einen stöchiometrischen Überschuß an reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) über die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel (A), so daß überschüssige reaktive funktionelle Gruppen der ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können.

10

[0227] In einer dritten besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten die ersten und/oder die zweiten Klarlacke mindestens eine Verbindung (C), ausgenommen Tricyclodecandimethanol (TCD), die reaktive funktionelle Gruppen aufweist, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel oder der Vernetzungsmittel in den jeweils anderen Klarlackschichten oder Klarlackierungen Reaktionen eingehen können.

15

[0228] Die einzelnen Lackierungen innerhalb der in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten erfindungsgemäßen mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen vorzugsweise die folgenden Trockenschichtdicken auf:

20

- Elektrotauchlackierung: 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 35, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 µm,
- Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionslackierung: 10 bis 60, bevorzugt 11 bis 55, besonders bevorzugt 12 bis 50 und insbesondere 13 bis 45,
- Basislackierung: 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 µm,
- Kombinationseffektschicht: 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 µm,
- Erste und zweite Klarlackierung insgesamt: 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 µm, wobei die Schichtdicke 2 zweiten Klarlackierung vorzugsweise mindestens 5, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 und insbesondere mindestens 25% der Gesamtschichtdicke 1 + 2 der ersten und zweiten Klarlackierung ausmacht.

25

[0229] Vorzugsweise hat in der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung die Funktionslackierung nur eine Schichtdicke von 20 bis 50% der Gesamtschichtdicke von Funktionslackierung und Basislackierung.

30

[0230] Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten erfindungsgemäßen mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind hochkratzfest und sehr gut polierbar. Außerdem besitzen sie eine hohe Härte, Flexibilität, Witterungsstabilität und Chemikalienbeständigkeit, einen hervorragenden Verlauf ohne Oberflächenstörungen, eine sehr gute Zwischenschichthaftung und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck.

40

## Beispiele

### Herstellbeispiele 1 bis 7

#### 1. Die Herstellung eines Methacrylatcopolymersats (A) für den zweiten Klarlack

45

[0231] In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 640,6 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomermischung aus 597 g Ethylhexylacrylat, 173,2 g Hydroxyethylmethacrylat (entsprechend 13,5 Gew.-%, bezogen auf (A)), 128,4 g Styrol und 385,2 g 4-Hydroxybutylacrylat (entsprechend 30 Gew.-% o, bezogen auf (A)) innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 25,6 g t-Butylperethylexanoat in 50 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C.

50

#### 2. Die Herstellung eines Methacrylatcopolymersats (A) als Reibharz

60

[0232] In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomermischung aus 450 g 2-Ethyl-hexylmethacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 210 g Styrol, 180 g Hydroxyethylacrylat (entsprechend 12 Gew.-% o, bezogen auf (A)), 450 g 4-Hydroxybutylacrylat (entsprechend 30 Gew.-%, bezogen auf (A)) und 30 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 150 g t-Butylperethylexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels

65

# DE 100 27 268 A 1

innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 15 und eine Viskosität von 3 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

## 3. Die Herstellung einer Thixotropierpaste

10 [0233] In einer Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath werden 800 g Mahlgut, bestehend aus 323,2 g des Polyacrylates gemäß Herstellbeispiel 2, 187,2 g Butanol, 200,8 g Xylol und 88,8 g Aerosil® 812 (Degussa AG, Hanau), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0,7–1 mm) eingewogen und unter Wasserkühlung 30 Minuten angerieben.

## 4. Die Herstellung eines Vernetzungsmittels

15 [0234] In einem 4 l-Edelstahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Ölheizung und einem Zulaufgefäß für das Blockierungsmittel wurden 41,76 Gewichtsteile Vestanat® 1890 (Isocyanurat auf der Basis von Isophorondiisocyanat der Firma Creanova) und 20,76 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50°C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 23,49 Gewichtsteile Diethylmalonat, 5,81 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßige zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs wurden nochmals 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung hinzugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 80°C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5900 bis 6800 wurden 0,9 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexandimethanol während 30 Minuten bei 80°C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von ≥ 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50°C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 68 Gew.-% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanat wies einen Festkörpergehalt von 74,5 Gew.-% (eine Stunde; 130°C) und eine Original-Viskosität von 41,6 dPas auf

## 5. Die Herstellung eines Methacrylatcopolymersats (A) für den ersten Karlack

30 [0235] In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler, wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomermischung aus 427,5 g n-Butylacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 450 g Styrol, 255 g Hydroxyethylacrylat (entsprechend 17 Gew.-%, bezogen auf (A)), 165 g 4-Hydroxybutylacrylat (entsprechend 11 Gew.-%, bezogen auf (A)) und 22,5 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden und eine Initiatorlösung von 120 g t-Butylperoxyhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 60%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 116 mg KOH/g, eine Glasübergangstemperatur Tg von 3,23°C und eine Viskosität von 9 dPas (gemessen an der 60%igen Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

## 45 6. Die Herstellung eines ersten Einkomponentenklarlacks

50 [0236] Ein erster Einkomponentenklarlack wurde aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt.

55

60

65

# DE 100 27 268 A 1

Tabelle 1

## Zusammensetzung des ersten Einkomponentenklarlacks

Bestandteile	Gewichtsteile	
Copolymerisat gemäß Herstellbeispiel 5	43,4	5
Vernetzungsmittel gemäß Herstellbeispiel 4	9,0	
Handelsübliches Butanolvererethertes Melamin-Formaldehyd-Harz (60%-ig in Butanol/Xylol)	16,0	
Setalux® C91756 (handelsübliches Thixotropierungsmittel der Firma Akzo)	13,5	10
Substituiertes Hydroxy-phenyltriazin (65%ig in Xylol) (Cyagard® 1164 L)	0,6	
Aminoethermodifizierter -2,2,6,6-Tetramethylpiperydinyester (Tinuvin® 123 der Firma Ciba)	0,8	15
Byk® 390 (Byk Chemie)	0,05	
Byk® 310 (Byk Chemie)	0,15	
Tego® LAG 502	0,2	
Butanol	11,4	20
Solventnaphtha®	2,5	
Xylol	0,9	
Butyldiglykolacetat	1,5	
K-Flex® 188 der Firma King Industries	6,0	
<b>SUMME</b>	<b>106,0</b>	25

[0237] Der erste Klarlack wies im DIN4-Becher bei 21°C eine Auslaufzeit von 51,5 s auf. Für die Applikation wurde er mit 10 Gewichtsteilen eines Verdünners (organisches Lösemittelgemisch) auf eine Auslaufzeit von 28 s eingestellt.

30

## 7. Die Herstellung eines zweiten Klarlacks

[0238] Der zweite Klarlack wurden durch Vermischen der in der Tabelle 2 angegebenen Bestandteile hergestellt.

30

Tabelle 2

35

## Zusammensetzung des zweiten Klarlacks

Bestandteile	Gewichtsteile	
Bindemittel		40
Copolymerisat gemäß Herstellbeispiel 1	50,0	
Thixotropierpaste gemäß Herstellbeispiel 3	3,0	
Vernetzungsmittel		
TACT	26,6	
Weitere Bestandteile		45
Subst. Hydroxyphenyl-benztriazol (95%-ig in Xylol) (Tinuvin® 292 der Firma Ciba)	1,0	
Aminoethermodifizierter -2,2,6,6-Tetramethylpiperydinyester (Tinuvin® 400 der Firma Ciba)	1,2	
Handelsübliche Lösung eines polyethermodifizierten Polydimethylsiloxans (5%ig in Xylol) Byk® 310 (Byk Chemie)	1,4	50
Butyldiglykolacetat	5,5	
Butylglykolacetat	5,5	
Solvesso® 150	5,8	
<b>SUMME</b>	<b>100,0</b>	55

TACT = handelsübliches Tris(alkoxycarbonylamino)triazin von der Firma CYTEC

[0239] Der Überzugsklarlack wies im DIN4-Becher bei 21°C eine Auslaufzeit von 28 s auf.

60

## Beispiel 1

Die Herstellung einer farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierung in erfundungsgemäßer Verfahrensweise

65

[0240] Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack (Trockenschichtdicke 22 µm) und ein Wasserfüller (FU63-9400 der Firma BASF Coatings AG) appliziert und eingebrannt (Trockenschichtdicke 30 µm). Hierbei wurde der Elektrotauchlack während 20 Minuten bei 170°C und der Füller während 20 Minuten bei 160°C einge-

brannte. Anschließend wurde ein blauer Wasserbasislack (Wasser-Percolor-Basislack FW 05-513P der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 15–18 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet.

[0241] Anschließend wurden der erste Klarlack des Herstellbeispiels 6 (vgl. Tabelle 1) naß-in-naß appliziert und während 30 Minuten bei 135°C eingebrannt, so daß Trockenschichtdicken von 35 µm resultierten.

5 [0242] Die so erhaltenen Prüftafeln wurden ohne Zwischenschliff mit dem zweiten Klarlack des Herstellbeispiels 7 (vgl. Tabelle 2) überschichtet. Die resultierenden Klarlackschichten wurden während 20 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß Trockenschichtdicken von 20 µm resultierten.

10 [0243] Die resultierende Mehrschichtlackierung wies eine sehr hohe Kratzfestigkeit, eine sehr gute Polierbarkeit, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, einen sehr guten Verlauf, einen sehr hohen Glanz, eine hohe Härte und Flexibilität, auch ohne Zwischenschliff eine sehr gute Zwischenschichthaftung und kein Weißenlaufen nach der Belastung im Schwitzwasserkonstantklima, eine sehr gute Stabilität gegen Chemikalien, Vogelkot und Baumharz und eine hohe Witterungsstabilität auf.

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Klarlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch
- (I) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf das grundierte oder ungrundierte Substrat,
  - (II) Trocknen der resultierenden ersten Klarlackschicht(en), ohne sie dabei zu härten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlackschicht(en),
  - (III) Applikation mindestens eines zweiten, vom ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks und
  - (IV) gemeinsame Härtung der ersten und zweiten Klarlackschicht(en) oder – alternativ – Härtung der zweiten Klarlackschicht(en) für sich alleine
- dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Klarlacke als Bindemittel
- (A) mindestens ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat, das, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon
    - (a1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und
    - (a2) 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;
- und als Vernetzungsmittel
- (B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin
- enthalten, wobei die ersten und die zweiten Klarlacke kein Tricyclodecadimethanol (TCD) enthalten.
- 30 2. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch
- (I) Applikation mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Lacks auf das grundierte oder ungrundierte Substrat,
  - (II) Trocknen der resultierenden farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, ohne diese zu härten, oder – alternativ – Härtung der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht, wodurch die farb- und/oder effektgebende Lackierung resultiert,
  - (III) Applikation mindestens eines ersten Klarlacks auf die farb- und/oder effektgebende Lackschicht oder Lackierung,
  - (IV) Trocknen der ersten Klarlackschicht(en), ohne sie hierbei zu härten, oder – alternativ – Härtung der ersten Klarlackschicht(en) für sich alleine oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht,
  - (V) Applikation mindestens eines zweiten, von dem ersten Klarlack stofflich verschiedenen Klarlacks auf die erste Klarlackschicht oder die erste Klarlackierung und
  - (VI) Härtung der zweiten Klarlackschicht(en) für sich alleine, gemeinsam mit der oder den ersten Klarlackschicht(en) oder gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Lackschicht und mit der oder den ersten Klarlackschicht(en), wodurch die farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung resultierte,
- dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Klarlacke als Bindemittel
- (A) mindestens ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat, das, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon
    - (a1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und
    - (a2) 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;
- und als Vernetzungsmittel
- (B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin
- enthalten, wobei die ersten und die zweiten Klarlacke kein Tricyclodecadimethanol (TCD) enthalten.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten und die zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reaktive funktionelle Gruppen enthalten, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in den jeweils anderen Klarlackschichten oder Klarlackierungen Reaktionen eingehen können.
- 40 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen und/oder die zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mindestens ein Bindemittel (A), mindestens ein sonstiges zusätzliches Bindemittel (D), mindestens ein Vernetzungsmittel (B) und/

# DE 100 27 268 A 1

oder mindestens ein sonstiges zusätzliches Vernetzungsmittel (D) enthalten, die reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen mindestens eines Bindemittels (A), mindestens eines sonstigen zusätzlichen Bindemittels (D), mindestens eines Vernetzungsmittels (B) und/oder mindestens eines sonstigen zusätzlichen Vernetzungsmittels (D) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können.

5

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

(i) die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen einen stöchiometrischen Überschuß an reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel (A) über die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) aufweisen, so daß überschüssige reaktive funktionelle Gruppen der ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können; oder

10

(ii) die ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen einen stöchiometrischen Überschuß an reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) über die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel (A) aufweisen, so daß überschüssige reaktive funktionelle Gruppen der ersten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Vernetzungsmittel (B) der zweiten Klarlacke, Klarlackschichten und/oder Klarlackierungen reagieren können.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten und/oder die zweiten Klarlacke

20

(C) mindestens eine Verbindung, ausgenommen Tricyclodecandimethanol (TCD), enthalten, die reaktive funktionelle Gruppen aufweist, die mit den komplementären reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel oder der Vernetzungsmittel in den jeweils anderen Klarlackschichten oder Klarlackierungen Reaktionen eingehen:

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste Oberfläche der ersten Klarlackierung(en) vor der Applikation der zweiten Klarlackierung physikalisch und/oder chemisch behandelt wird.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die physikalische Behandlung das Bestrahlen mit aktinischer Strahlung, die Behandlung mit Ultraschall und/oder Wärme und/oder die mechanische Behandlung und die chemische Behandlung die Anätzung mit geeigneten Chemikalien und/oder das Beflammen umfaßt.

30

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Klarlack physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar ist und daß der zweite Klarlack thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtbar ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die farb- und/oder effektgebende Lackierung eine Basislackierung oder eine Kombinationseffektschicht ist.

35

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierung hergestellt wird, indem man einen Elektrotauchlack auf das Substrat appliziert und die resultierende Elektrotauchlackschicht für sich alleine oder gemeinsam mit mindestens einer weiteren hierauf befindlichen Lackschicht härtet, wodurch die Elektrotauchlackierung resultiert.

40

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Elektrotauchlackschicht oder die Elektrotauchlackierung einen Füller appliziert und die resultierende Füllerschicht für sich alleine, gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht, gemeinsam mit mindestens einer weiteren hierauf befindlichen Lackschicht oder gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht und mindestens einer weiteren hierauf befindlichen Lackschicht härtet, wodurch die Füllerlackierung, die Steinschlagschutzgrundierung oder die Funktionsschicht resultiert.

45

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate Kraftfahrzeugkarosserien oder Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenster, Möbel und industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, verwendet werden.

50

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktive funktionelle Gruppen Hydroxylgruppen und als komplementäre reaktive funktionelle Gruppen Alkoxy carbonyl amino-Gruppen (-NH-C(O)-OR) verwendet.

55

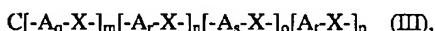
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen in mindestens einem Polyol (C) und die Alkoxy carbonyl amino-Gruppen in mindestens einem Tris(alkoxy carbonyl amino)triazin (B) vorliegen.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole (C)

55

– hyperverweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrimethylolethan, oder einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeinen Formel III,

55



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

60

$m + n + o + p = 4$ ; mit

$m$  = eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

$n, o$  und  $p = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

$q, r, s$  und  $t$  = eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei  $q \geq r, s, t$ , insbesondere  $q > r, s, t$ ;

$X = -O-, -S-$  oder  $-NH-$ ;

$A = -C(R^8)_2$ ; mit

65

$R^8 = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO_2, C_2-C_3\text{-Alkyl-}$  oder  $C_1-C_3\text{-Alkoxyrest}$  oder – für  $q, r, s$  und  $t$  = mindestens 2 –  $R^8 = C_2-C_4\text{-Alkandiyl-}$  und/oder  $Oxaalkandiylrest$ , welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom  $-O-$ , welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes  $-A-$  überbrückt, aufweist;

# DE 100 27 268 A 1

- cyclische und/oder acyclische C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind;
- Polyole, erhältlich, indem Oligomere der Formel IV,

5      R<sup>11</sup>R<sup>10</sup>C=[=CH-R<sup>9</sup>-CH=]<sub>v</sub>=CR<sup>13</sup>R<sup>12</sup> (IV),

worin

R<sup>9</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, worin der Index w eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, oder



15     worin W = -CH<sub>2</sub>- oder ein Sauerstoffatom;

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander = Wasserstoffatome oder Alkyl; und  
Index v = eine ganze Zahl von 1 bis 15;

hydroformyliert und die resultierenden Produkte hydriert werden; und/oder  
- lineare alphatische Polyesterpolyole mit primären Hydroxylendgruppen

20     verwendet werden.

17. Verwendung von

- hyperverzweigten Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrimethylolpropan, Diglycerin und/oder Ditrimethylethan, oder einer tetrafunktionellen Zentralgruppe der allgemeinen Formel III,

25

C[-A<sub>q</sub>-X-]<sub>m</sub>[-A<sub>r</sub>-X-]<sub>n</sub>[-A<sub>s</sub>-X-]<sub>o</sub>[A<sub>t</sub>-X-]<sub>p</sub> (III),

worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

m + n + o + p = 4; mit

30     m = eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

n, o und p = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3;

q, r, s und t = eine ganze Zahl von 1 bis 5, wobei q ≥ r, s, 4 insbesondere q > r, s, t;

X = -O-, -S- oder -NH-;

A = -C(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>; mit

35     R<sup>8</sup> = -H, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxyrest oder - für q, r, s und/ oder t = mindestens 2 - R<sup>8</sup> = C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiyl- und/oder -Oxaalkandiylrest, welcher 2 bis 5 Kohlenstoffatome und/oder ein Sauerstoffatom -O-, welches 3 bis 5 Kohlenstoffatome des Restes -A- überbrückt, aufweist;

- cyclischen und/oder acyclischen C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>-Alkanen, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind;

40     - Polyolen, erhältlich, indem Oligomere der Formel IV,

50     R<sup>11</sup>R<sup>10</sup>C=[=CH-R<sup>9</sup>-CH=]<sub>v</sub>=CR<sup>13</sup>R<sup>12</sup> (IV),

worin

55     R<sup>9</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>, worin der Index w eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, oder



50     worin W = -CH<sub>2</sub>- oder ein Sauerstoffatom;

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander = Wasserstoffatome oder Alkyl; und  
Index v = eine ganze Zahl von 1 bis 15;

55     hydroformyliert und die resultierenden Produkte hydriert werden; und/oder von  
- linearen alphatischen Polyesterpolyole mit primären Hydroxylendgruppen

als Haftvermittler in mehrschichtigen Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

60     18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackierungen nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 herstellbar sind.

65     19. Mehrschichtige Klarlackierung, enthaltend mindestens eine erste Klarlackierung und mindestens eine stofflich hiervon verschiedene zweite Klarlackierung, herstellbar indem man mindestens einen zweiten Klarlack auf die erste(n) Klarlackschicht(en) oder die erste(n) Klarlackierung(en) appliziert und die resultierende(n) zweite(n) Klarlackschicht(en) mit der oder den erst(en) Klarlackschicht(en) sowie mit mindestens einer ggf vorhandenen darunterliegenden Lackschicht gemeinsam härtet oder die zweite(n) Klarlackschicht(en) für sich alleine härtet, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Klarlacke als Bindemittel

(A) mindestens ein siloxangruppenfreies (Meth)Acrylatcopolymerisat, das, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), bis zu 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten

# DE 100 27 268 A 1

Monomeren (a) einpolymerisiert enthält, wovon

- (a1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymersat (A), 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat und/oder 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat und
- (a2) 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das siloxangruppenfreie (Meth)Acrylatcopolymersat (A), sonstige hydroxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere darstellen;

5

und als Vernetzungsmittel

(B) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthalten, wobei die Klarlacke, Klarlackschichten und Klarlackierungen kein Tricyclodecandimethanol (TCD) enthalten.

20. Mehrschichtige Klarlackierung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 herstellbar ist. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**